

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-319787

(43)Date of publication of application : 21.11.2000

(51)Int.Cl. C23C 22/00
B05D 7/14
C09D 5/08
C09D201/00
C23C 22/07
C23F 11/00

(21)Application number : 11-375694

(71)Applicant : NIPPON STEEL CORP
NIPPON PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 28.12.1999

(72)Inventor : TAKAHASHI AKIRA
MIYAUCHI YUJIRO
MORISHITA ATSUSHI
KANAI HIROSHI
SHIMAKURA TOSHIAKI
YAMAZOE KATSUYOSHI

(30)Priority

Priority number : 10374590

Priority date 28.12.1998

Priority country JP

(54) CHROMIUM-FREE RUST PREVENTIVE COATING STEEL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce inexpensive non-chromium rust preventive coating steel having corrosion resistance equal to or above that of rust preventive treated steel using chromium.

SOLUTION: The surface layer of zinc series metallic coating steel, aluminum-coated steel or noncoated steel is provided with a rust preventive coating layer composed of an organic resin of 100 pts.wt. a thiocarbonyl group-contg. compd. of 0.4 to 50 pts.wt. and a silane coupling compd. of 0.01 to 20 pts.wt. as solid contents. The rust preventive coating layer may contain a phosphoric acid compd. of 0.01 to 20 pts.wt., or may contain particulate silica of 1 to 500 pts.wt. as well.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

08.08.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-319787

(P2000-319787A)

(43) 公開日 平成12年11月21日 (2000. 11. 21)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	デマコード(参考)
C 2 3 C 22/00		C 2 3 C 22/00	Z
B 0 5 D 7/14		B 0 5 D 7/14	Z
C 0 9 D 5/08		C 0 9 D 5/08	
201/00		201/00	
C 2 3 C 22/07		C 2 3 C 22/07	
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 10 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願平11-375694	(71) 出願人	000006655 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町 2 丁目 6 番 3 号
(22) 出願日	平成11年12月28日 (1999. 12. 28)	(71) 出願人	000230054 日本ペイント株式会社 大阪府大阪市北区大淀北 2 丁目 1 番 2 号
(31) 優先権主張番号	特願平10-374590	(72) 発明者	高橋 彰 千葉県君津市君津 1 番地 新日本製鐵株式 会社君津製鐵所内
(32) 優先日	平成10年12月28日 (1998. 12. 28)	(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敬 (外 3 名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 クロムを含有しない防錆コーティング鋼材

(57) 【要約】

【課題】 クロムを使用した防錆処理鋼材以上の耐食性を有する安価でノンクロムの防錆コーティング鋼材を提供する。

【解決手段】 亜鉛系金属被覆鋼、アルミニウム被覆鋼、または無被覆鋼の表層に、固形分として有機樹脂 100 重量部と 0.4 から 50 重量部のチオカルボニル基含有化合物、0.01 から 20 重量部のシランカップリング化合物からなる防錆コーティング層を有する防錆コーティング鋼材とする。防錆コーティング層は、0.01 から 20 重量部のリン酸化合物を含むことができ、あるいは 1 から 500 重量部の微粒シリカをさらに含むことができる。

【特許請求の範囲】

【請求項１】 亜鉛系金属被覆鋼、アルミニウム被覆鋼、または無被覆鋼の表層に、固形分として有機樹脂１００重量部と０．４から５０重量部のチオカルボニル基含有化合物、０．０１から２０重量部のシランカップリング化合物からなる防錆コーティング層を有することを特徴とする防錆コーティング鋼材。

【請求項２】 前記防錆コーティング層が０．０１から２０重量部のリン酸化合物を含むことを特徴とする請求項１記載の防錆コーティング鋼材。

【請求項３】 前記防錆コーティング層が１から５００重量部の微粒シリカをさらに含むことを特徴とする請求項１または２記載の防錆コーティング鋼材。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】本発明は、クロムを含有しない防錆コーティング鋼材に関する。

【０００２】

【従来の技術】亜鉛メッキ鋼板および合金化亜鉛メッキ鋼板は、海水等の塩分を含む雰囲気または高温多湿の雰囲気では、表面に白錆が発生し外観を著しく損ねたり、素地鉄面に対する防錆力が低下したりする。

【０００３】白錆発生防止には、従来よりクロメート系の防錆処理剤が多用されており、例えば特開平３－１３１３７０号公報には、オレフィン- α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸共重合体樹脂ディスパージョンに水分散性クロム化合物と水分散性シリカを含有させた樹脂系処理剤が開示されている。

【０００４】しかしながら、上記のようなクロム含有樹脂系処理剤といえども、その耐食性は、必ずしも十分ではなく、塩水や高温多湿の雰囲気に長時間晒されると白錆が発生する。近年ではノンクロム防錆処理剤の要望が高まっている。

【０００５】発明者らは、硫化物イオンが亜鉛と反応して安定なＺｎＳ皮膜を形成することを見つけ、すでに特開平８－２３９７７６号公報、特開平８－６７８３４号公報に硫化物や硫黄を用いたノンクロム防錆処理剤を開示している。

【０００６】しかしながら、硫化物の中には、特有な臭気を放つものがあり、取り扱いはずしも容易ではなかった。

【０００７】また、イオウ原子を含み臭気性も毒性もないトリアジンチオール化合物を用いた防錆処理剤も提案されている。例えば、特開昭５３－３１７３７号公報の「水溶性防食塗料」には、ジチオール-Ｓ-トリアジン誘導体を添加した水溶性防食塗料が開示されている。

【０００８】また、特開昭６１－２２３０６２号公報の「金属との反応性エマルション」には、チオカルボニル基含有化合物と、水に難溶又は不溶性有機化合物を混合して得られる金属との反応性エマルションが開示されて

いる。

【０００９】しかしながら、上記特開昭５３－３１７３７号公報に開示された水溶性防食塗料は、軟鋼、銅、真ちゅう、銅線などの防食を目的とするものであり、特に基材が銅や真ちゅうの場合により密着し易いように調製されている。従って、亜鉛等の金属表面に対する防錆剤としては不十分であった。

【００１０】また、上記特開昭６１－２２３０６２号公報に開示された反応性エマルションも、銅、ニッケル、錫、コバルト、アルミニウム等およびその合金と反応するエマルションであるため、亜鉛等の金属表面に対する防錆剤としては不十分であった。

【００１１】本発明者らは亜鉛系メッキ鋼板の防錆にも有効なトリアジンチオール含有防錆コーティング剤を研究し、特願平９－２５５７号に記載したトリアジンチオール含有防錆コーティング剤を開示した。しかし、トリアジンチオールは高価な化合物であり、より安価な防錆処理剤が望まれていた。

【００１２】クロムを含有せず、トリアジンチオールも使用しない亜鉛または亜鉛合金の表面処理方法として、特開昭５４－７１７３４号公報と特開平３－２２６５８４号公報が挙げられる。特開昭５４－７１７３４号公報はミオイノシトールの２～６個の結合りん酸エステル又はその塩類を０．５～１００ｇ／ｌと、チタン弗化物及びジルコニウム弗化物の群より選ばれる１種又は２種以上を金属換算で０．５～３０ｇ／ｌと、チオ尿素又はその誘導体１～５０ｇ／ｌとを含有する水溶液で亜鉛又は亜鉛合金を表面処理することを特徴とする亜鉛又は亜鉛合金の表面処理法である。この技術は亜鉛表面に保護層としての不動態皮膜を形成するためにチタン弗化物またはジルコニウム弗化物を必要としている。また特開平３－２２６５８４号公報は、 Ni^{2+} と Co^{2+} の１種又は２種を０．０２ｇ／ｌ以上と、アンモニアと１級アミン基を有する化合物の１種または２種を有する $\text{pH} 5 \sim 10$ の水溶液である表面処理剤を開示している。これは塗装密着性および塗装後の耐食性をコバルトまたはニッケルの析出によって付与するために、 Ni^{2+} および／または Co^{2+} を必要としている。上記のように金属イオンを含有する処理剤は廃水処理時の負荷が大きくなる等の不都合があった。

【００１３】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記従来の課題に鑑みたものであり、その目的は、クロムを使用した防錆処理鋼材以上の耐食性を有する安価でノンクロムの防錆コーティング鋼材を提供することである。

【００１４】

【課題を解決するための手段】前述した目的を達成する本発明に係る防錆コーティング鋼材は、亜鉛系金属被覆鋼、アルミニウム被覆鋼、または無被覆鋼の表層に、固形分として有機樹脂１００重量部と０．４から５０重量

部のチオカルボニル基含有化合物、0.01から20重量部のシランカップリング化合物からなる防錆コーティング層を有する。本発明の防錆コーティング鋼材のもう一つの態様において、防錆コーティング層は0.01から20重量部のリン酸化合物を更に含むことができる。本発明の防錆コーティング鋼材のなお別の態様において、防錆コーティング層は1から500重量部の微粒シリカをさらに含むことができる。

【0015】一般に防錆処理コーティング層として有効であるためには、(1)腐食液の浸透を防止すること、(2)防錆膜の金属素地への密着性を有すること、(3)防錆イオン等による金属表面の不動態化を図ること、(4)防錆膜の耐水性、耐酸性、耐アルカリ性を有すること等を満たす必要がある。これらのいずれかが不十分な場合には、防錆性を発揮することができない。従来の防錆層のクロム化合物は、主に(3)の不動態化に優れていた。ここで、不動態化とは、金属または合金が、化学的あるいは電気化学的に活性状態となる環境中にあるにも拘らず、不活性を保持する状態になることをいう。

【0016】硫化物は、クロム酸と同様、金属表面に吸着し易く、また酸化能力にも優れているために、金属表面を不動態化させることができる。従って、硫化物の1つであるチオカルボニル基含有化合物は、亜鉛メッキの白錆防止効果を有する。

【0017】更に、チオカルボニル基含有化合物は、水性樹脂を含む防錆コーティング剤にリン酸イオンと共に添加されると、その防錆効果が著しく向上し、従来のクロム含有樹脂系防錆剤より優れた防錆コーティング剤が得られる。これは、チオカルボニル基含有化合物とリン酸イオンとの相乗作用により防錆効果が発揮されるからであると推定される。

【0018】すなわち、(1)チオカルボニル基含有化合物におけるチオール基のイオンは、防錆コーティング塗布時に活性な亜鉛表面のサイトに吸着されて、防錆効果を発揮すると推定される。本来硫黄原子は亜鉛と配位結合を形成しやすいが、チオカルボニル基(式I)

【0019】

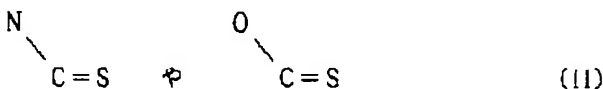
【化1】



【0020】を有する化合物は、式(II)

【0021】

【化2】



【0022】のように窒素原子や酸素原子を同時に有するものが好ましい。これらの化合物では窒素原子や酸素

原子も亜鉛と配位結合を形成することができるため、特にこれらの原子を同時に有するチオカルボニル化合物では亜鉛表面にキレート結合を形成し易くなり、チオカルボニル化合物が亜鉛表面に強固に吸着することが可能で、それにより防錆効果が得られるものと考えられる。不活性な亜鉛表面のサイト(例えば酸化物の表面)には、チオカルボニル基含有化合物は吸着されないが、このような不活性な面に対しては、リン酸イオンが作用して、リン酸亜鉛を形成し、活性な面を形成し、このように活性化された面にチオカルボニル基含有化合物が吸着する。従って、不活性な亜鉛表面のある場合には、チオカルボニル基含有化合物に加えてリン酸イオンを併用することで、亜鉛の表面全体に防錆効果を発揮すると推定される。また、(2)チオカルボニル基含有化合物は、樹脂皮膜の架橋促進剤として作用し、その結果樹脂皮膜のマイクロポアを少なくして、水や塩素イオン等の有害イオンを遮断すると考えられる。リン酸イオンも同様に樹脂皮膜の架橋促進剤として作用するので、チオカルボニル基含有化合物とリン酸イオンが共存すると、両者の相乗作用により、樹脂皮膜のマイクロポアを少なくし、水や塩素イオン等の有害イオンを効率よく遮断することができると推定される。

【0023】注目すべきことに、上記のチオカルボニル基含有化合物による、またはチオカルボニル基含有化合物とリン酸イオンの共存による優れた防錆作用に加えて、これに水分散性シリカを添加すると更に防錆作用が促進されることが発見された。更に、水性樹脂と亜鉛又はAl又は鉄のリン酸化合物層との密着性が、シランカップリング化合物の添加により飛躍的に向上する。シランカップリング化合物としては、例えばγ-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、アミノシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N-β-(N-ビニルベンジルアミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、オクタデシルジメチル[3-(トリメトキシシリル)プロピル]アンモニウムクロライド、γ-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシランなどを挙げるができる。

【0024】本発明の防錆コーティング層は、チオカルボニル基含有化合物に加えて、更にシランカップリング化合物を含有することで、塗膜密着性の向上を確保している。

【0025】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。
まず、本発明の防錆コーティング鋼材の防錆コーティング層で使用するチオカルボニル基含有化合物について詳述する。本発明においてチオカルボニル基含有化合物とは、チオカルボニル基(Ⅰ)

【0026】

【化3】



【0027】を有する化合物をいうが、更に、水溶液中や酸またはアルカリの存在下の条件においてチオカルボニル基含有化合物を放出することのできる化合物をも含むことができる。

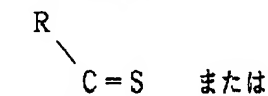
【0028】チオカルボニル基含有化合物の代表例としては、式(Ⅲ)

【0029】

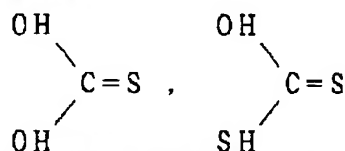
【化4】



【0030】で表されるチオ尿素およびその誘導体等、例えばメチルチオ尿素、ジメチルチオ尿素、エチルチオ



【0036】で表されるカルボチオ酸類、例えばチオ酢酸、チオ安息香酸、ジチオ酢酸等；式(Ⅶ)



【0038】で表されるチオ炭酸類；その他式(Ⅰ)の構造を有する化合物、例えばチオクマゾン、チオクモチアゾン、チオニンプルーJ、チオピロン、チオピリン、チオベンゾフェノン等が例示できる。上記の中で直接水に溶解しないものは、アルカリ溶液中で一旦溶解させた後、防錆コーティング剤中に配合する。

【0039】本発明のコーティング層組成物におけるもう一つの有用成分であるシランカップリング化合物は、一般にシランカップリング剤として知られる物質であり、金属材料表面およびリン酸化合物と強固な結合を形成し、更に樹脂とも結合することから、皮膜の密着性を向上させて耐食性を良好なものとする。シランカップリング化合物の含有量は0.01重量部未満では十分な塗膜密着性の向上効果が得られず、逆に20重量部を超えても塗膜の成膜性が劣化し結果的に密着性が低下する。

尿素、ジエチルチオ尿素、ジフェニルチオ尿素、チオペンタール、チオカルバジド、チオカルバゾン類、チオシアヌル酸類、チオヒダントイン、2-チオウラミル、3-チオウラゾール等；式(Ⅳ)

【0031】

【化5】



【0032】で表されるチオアミド化合物、例えばチオホルムアミド、チオアセトアミド、チオプロピオンアミド、チオベンズアミド、チオカルボステリル、チオサッカリン等；式(Ⅴ)

【0033】

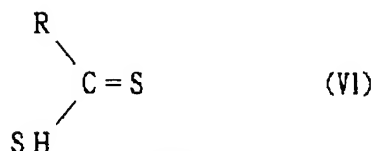
【化6】



【0034】で表されるチオアルデヒド化合物、例えばチオホルムアルデヒド、チオアセトアルデヒド等；式(Ⅵ)

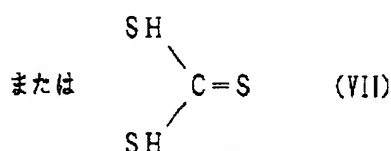
【0035】

【化7】



【0037】

【化8】



【0040】本発明においては、シランカップリング化合物として、シランカップリング化合物(シランカップリング剤)そのものはもちろん、その加水分解縮合物、あるいはシランカップリング化合物と加水分解縮合物との混合物も用いることができる。シランカップリング化合物の加水分解縮合物とは、シランカップリング化合物を原料とし、加水分解重合させたシランカップリング化合物のオリゴマーのことをいう。

【0041】本発明で使用できる上記のシランカップリング化合物としては特に制限はないが、好ましいものとしては、例えば以下のものを挙げることができる：ビニルメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピル

トリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、N-(1, 3-ジメチルブチリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N, N'-ビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]エチレンジアミン、N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-(3, 4-エポキシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、N-[2-(ビニルベンジルアミノ)エチル]-3-アミノプロピルトリメトキシシラン。

【0042】特に好ましいシランカップリング化合物は、ビニルトリメトキシシラン、ビニリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、N-(1, 3-ジメチルブチリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N, N'-ビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]エチレンジアミンである。これらシランカップリング化合物は1種類を単独で使用してもよいし、または2種類以上を併用してもよい。

【0043】本発明に係る防錆コーティング層に更に、1~500重量部の微粒シリカを添加することにより耐食性が一層向上する。しかも耐食性に加えて乾燥性、耐擦傷性、塗膜密着性をも改良することができる。本発明において微粒シリカとは、微細な粒径を有するため水中に分散させた場合に安定に水分散状態を保持でき半永久的に沈降が認められないような特性を有するシリカを総称して言うものである。上記微粒シリカとしては、ナトリウム等の不純物が少なく、弱アルカリ系のものであれば、特に限定されない。例えば、「スノーテックスN」(日産化学工業社製)、「アデライトAT-20N」(旭電化工業社製)等の市販のシリカゾル、又は市販のアエロジル粉末シリカ粒子等を用いることができる。

【0044】本発明の防錆コーティング層には水性樹脂が含まれる。本発明において水性樹脂とは、水溶性樹脂の他、本来水不溶性でありながらエマルジョンやサスペンションのように不溶性樹脂が水中に微分散された状態のものを含めていう。このような水性樹脂として使用できる樹脂としては、例えばポリオレフィン系樹脂、ポリウレタン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリエステル系樹脂、アルキド

系樹脂、フェノール系樹脂、その他の加熱硬化型の樹脂等を例示でき、架橋可能な樹脂であることがより好ましい。特に好ましい樹脂はポリオレフィン系樹脂、ポリウレタン系樹脂、および両者の混合樹脂系である。上記水性樹脂は2種以上を混合して使用してもよい。

【0045】本発明における防錆コーティング層は、固形分としての水性樹脂(水溶性樹脂、水分散性樹脂を含む)を100重量部と、チオカルボニル基含有化合物を0.4~50重量部、好ましくは0.5~20重量部含有し、及びシランカップリング化合物を0.01~20重量部含有し、そして任意にリン酸化合物を0.01~20重量部含む。好ましくは更に微粒シリカを1~500重量部、好ましくは100~400重量部含有し、ここで、チオカルボニル基含有化合物が0.4重量部未満の場合には、耐食性は不十分となり、一方50重量部を超えると、耐食性が飽和して不経済となるだけでなく、使用する水性樹脂によっては樹脂がゲル化して塗布不能となる。また、シランカップリング化合物が0.01重量部未満では十分な塗膜密着性向上効果が得られず、20重量部を超えても塗膜成膜性が劣化して結果的に密着性が低下する。

【0046】また、リン酸化合物は、金属素地表面にリン酸塩層を形成させ、不動態化させると共に、水性樹脂由来の樹脂皮膜の架橋反応を促進させ、緻密な防錆膜を形成するため、防錆性が更に向上する。リン酸化合物の含有量が0.01重量部未満の場合には、防錆効果が十分に発揮されず、一方20重量部を超えるとかえって防錆性が低下したり、樹脂がゲル化したりして、防錆コーティング剤としての貯蔵安定性が悪くなる。上記微粒シリカの含有量は、上記防錆コーティング鋼材中に、1~500重量部であることが好ましく、含有量が1重量部未満の場合には耐食性の向上効果が不充分であり、一方500重量部を超えると耐食性が飽和して不経済となる。

【0047】また、本発明における防錆コーティング層は、更に他の成分が配合されていてもよい。例えば、顔料、界面活性剤等を挙げることができる。上記顔料としては、例えば酸化チタン(TiO_2)、酸化亜鉛(ZnO)、酸化ジルコニウム(ZrO)、炭酸カルシウム(CaCO_3)、硫酸バリウム(BaSO_4)、アルミナ(Al_2O_3)、カオリンクレイ、カーボンブラック、酸化鉄(Fe_2O_3 , Fe_3O_4)等の無機顔料や、有機顔料等の各種着色顔料等を用いることができる。

【0048】本発明における防錆コーティング層には、水性樹脂の造膜性を向上させ、より均一で平滑な塗膜を形成するために、溶剤を用いてもよい。溶剤としては、塗料に一般的に用いられるものであれば、特に限定されず、例えばアルコール系、ケトン系、エステル系、エーテル系のもの等を挙げることができる。

【0049】本発明においては、上記防錆コーティング層を亜鉛被覆鋼、Al被覆鋼または無被覆鋼用防錆コーティング層として使用できる。防錆コーティング層の形成（防錆処理）は、所定の成分を含有する防錆コーティング剤を被塗物に塗布し、塗布後に被塗物を熱風で加熱し乾燥させる方法であってもよく、予め被塗物を加熱し、その後防錆コーティング剤を熱時塗布し、余熱を利用して乾燥させる方法であってもよい。

【0050】上記加熱の温度は、上記いずれの方法であっても、50～250℃である。50℃未満であると水分の蒸発速度が遅く十分な成膜性が得られないので、防錆力が不足する。一方250℃を超えると、水性樹脂の熱分解等が生じるので、耐食性、耐水性が低下し、また外観も黄変するので、上記範囲に限定される。好ましくは70～100℃である。塗布後に被塗物を熱風で加熱し、乾燥させる場合の乾燥時間は、1秒～5分が好ましい。

【0051】上記防錆処理において、防錆コーティング層の塗装膜厚は、乾燥膜厚が0.1μm以上であることが好ましい。0.1μm未満であると、防錆力が不足する。一方乾燥膜厚が厚すぎると、塗装下地処理としては不経済であり、塗装にも不都合であるので、より好ましくは0.1～20μmである。更に好ましくは0.1～10μmである。しかし、防錆コーティング剤を水性防錆塗料として使用する場合には、膜厚は0.1μm以上であればよい。

【0052】上記防錆処理において、防錆コーティング剤の塗布方法は、特に限定されず、一般に使用されるロールコート、エアースプレー、エアレススプレー、浸漬等によって塗布することができる。

【0053】本発明の防錆コーティング層によってコーティングされる材としては、上述したように亜鉛被覆鋼、Al被覆鋼または無被覆鋼である。亜鉛被覆鋼は具体的には、亜鉛メッキ、亜鉛とFe、Ni、Sn、Cu、P、Co、Cr、Mg、Al、Si、Mn等の一種または二種以上からなる合金メッキを施した鋼材をさし、Al被覆鋼は具体的にはAlメッキ、AlとSi、Mg、Fe、Mn、Cu等の一種または二種以上からなる合金メッキを施した鋼材をさす。メッキ方法は特に限定されるものではなく、電気メッキ法、溶融メッキ法、真空メッキ法、溶融塩メッキ法、溶射法等がある。鋼材としては、特に限定されないが、冷延鋼板、熱延鋼板、厚板、棒鋼、線材、鋼管等の鋼材で良い。

【0054】本発明の防錆コーティング鋼材は、コイルコーティングの分野での亜鉛系メッキ鋼板の潤滑膜の下地用や塗装下地用に利用できるだけでなく、防錆コーティング層にワックスを添加することにより潤滑鋼板用としても利用できる。

【0055】次に、実施例及び比較例を挙げて、本発明を具体的に説明する。尚、本発明はこれらの実施例によ

って限定されるものではない。

【0056】なお、以下の実施例において耐食性の評価は次の方法により行った。

【評価方法】

（A）防錆性

a）供試体の作製

本発明の防錆コーティング層（水性樹脂固形分濃度20重量%）を市販の電気亜鉛メッキ鋼板EG-MO材にパーコート#3で乾燥膜厚が1μmとなるように塗布した後、PMT150℃となるように乾燥させた。

【0057】b）耐SST性（耐食性）試験

5%の食塩水を35℃で被塗物の塗装面に噴霧し、240時間後の白錆の程度を10点満点で評価した。更に、平面部とエリクセン7mm押出加工部の両方について評価を行った。また評価基準は下記のものとした。

10点：異常なし

9点：10点と8点の間

8点：僅かに白錆発生

7～6点：8点と5点の間

5点：面積の半分に白錆発生

4～2点：5点と1点の間

1点：全面に白錆発生

【0058】c）耐湿性（耐温水）試験

40℃恒温水中に20日間浸漬後、白錆の発生の程度を10点満点で評価した。評価基準は下記のものとした。

10点：異常なし

9点：10点と8点の間

8点：僅かに塗膜に膨れ発生

7～6点：8点と5点の間

5点：面積の半分に膨れ発生

4～2点：5点と1点の間

1点：全面に膨れ発生

【0059】（B）上塗密着性

a）供試体の作製

本発明の防錆コーティング剤（水性樹脂固形分濃度20重量%）を市販の電気亜鉛メッキ鋼板EG-MO材にパーコート#3で乾燥膜厚が1μmとなるように塗布した後、PMT150℃となるように乾燥させた。乾燥後、スーパーラック100（日本ペイント社製；アクリルメラミン塗料）を乾燥膜厚20μmとなるようにパーコートで塗布したのち150℃で20分間乾燥させて上塗密着試験板を作製した。

【0060】b）1次密着試験

基準目：基準目1mmのカットを入れた部分のテープ剥離性を評価し、それを下記の基準で10点満点で評価した。

エリクセン7mm：エリクセンで7mmまで押出加工した部分にテープを貼り、テープ剥離性を同様に評価した。

基準目+エリクセン7mm：基準目1mmのカットを入れた部分をエリクセンで7mmまで押出加工した部分にテープ

を貼り、テープ剥離性を同様に評価した。評価基準は下

記のものとした。

10点：異常なし

9点：測定した基盤目のうち剥離した割合が10%以下。

8点： " 20%以下。

7点： " 30%以下。

6点： " 40%以下。

5点： " 50%以下。

4点： " 60%以下。

3点： " 70%以下。

2点： " 80%以下。

1点： " 90%以下。

0点： " 90%より大。

【0061】c) 2次密着試験

試験板を沸水中に30分浸漬後、1次試験と同様の試験および評価を実施した。

【0062】以下の実施例および比較例において、濃度表現(g/l)は水性樹脂と水の合計量1リットル中に含有される各成分の量(g)を意味する。

〔実施例1〕純水に、ポリオレフィン系樹脂(「ハイテックS-7024」、東邦化学(株)製)を樹脂固形分濃度が20重量%になるように添加し、更にチオ尿素を0.8g/l、リン酸アンモニウムをリン酸イオン濃度が1.25g/lになるように溶かし、最後に水分散性シリカ(「スノーテックスN」、日産化学工業社製)を25g/l添加した後、シランカップリング剤を10g/l添加し、ディスパーで30分間攪拌分散させ、pH8.0となるように調整して防錆コーティング剤を得た。得られた防錆コーティング剤を板温80℃となるように予め加熱した(塗装前加熱)市販の溶融亜鉛メッキ鋼板(Z-27、日本テストパネル社製、70×150×1.6mm)にパーコート#5で乾燥塗膜が2~3μmとなるように塗布し乾燥させた。溶融亜鉛メッキ鋼板

は、スコッチブライトで表面を研磨した後、アルカリ脱脂剤(「サーフクリーナー53」、日本ペイント社製)で脱脂、水洗、乾燥後に上記評価を行った。評価結果を表1に示す。

【0063】〔実施例2~33〕水性樹脂の種類、チオカルボニル基含有化合物の種類、およびこれらの濃度、更にリン酸イオンの濃度、シランカップリング剤の種類と量を表1、2に記載したように変えたこと以外は、実施例1に準じて行った。評価結果を表3、4に示す。

【0064】〔比較例34~37〕水性樹脂の種類、チオカルボニル基含有化合物の種類、およびこれらの濃度、更にリン酸イオンの濃度、シランカップリング剤の使用量を表2に記載したように変えたこと以外は、実施例1に準じて行った。評価結果を表4に示す。

【0065】〔比較例33〕クロム酸と水分散性シリカからなる耐食クロメートをCrとして50mg/m²塗布し、70℃で乾燥した。結果を表4に示す。

【0066】

【表1】

表 1

No.		防錆コーティング層の組成						
		水溶性樹脂 (混合固形分比)	チオカルボニル基含有 化 合 物	リン酸 化合物	スノーテック クス-N	シランカップリング 化合物		
			化合物名	重量部	重量部	重量部	化合物名	重量部
実 施 例	1	ポリオレフィン系樹脂／ シリケート系樹脂(1/1)	チオ尿素	0.4	2	5	F	1
	2	〃	〃	5	0	0	F	1
	3	〃	〃	50	0	0	F	1
	4	〃	〃	5	0.01	0	F	1
	5	〃	〃	5	20	0	F	1
	6	〃	〃	5	0	1	F	1
	7	〃	〃	5	0	500	F	1
	8	〃	〃	5	10	200	F	1
	9	〃	〃	5	10	500	F	1
	10	〃	〃	5	10	500	F	0.01
	11	〃	〃	5	10	500	F	20
	12	〃	1,3-エチル-2- チオ尿素	5	2.5	200	F	1
	13	〃	ジメチルキシルゲン ジスルフィド	5	2.5	200	F	1
	14	〃	テトラブチルチウラム ジスルフィド	5	2.5	200	F	1

【0067】

【表2】

表 2 防錆コーティング層の組成								
No.		水溶性樹脂 (混合固形分比)	付加基含有化合物		リ酸化合物 重量部	スルホタス-N 重量部	シランカップリング化合物	
			化合物名	重量部			化合物名	重量部
実 施 例	15	ポリウレタン系樹脂／ ポリアクリル系樹脂 (1/1)	尿素素	5	2.5	200	A	2
	16	"	"	5	2.5	200	B	"
	17	"	"	5	2.5	200	C	"
	18	"	"	5	2.5	200	D	"
	19	"	"	"	"	"	E	"
	20	"	"	"	"	"	F	"
	21	"	"	"	"	"	G	"
	22	"	"	"	"	"	H	"
	23	"	"	"	"	"	I	"
	24	"	"	"	"	"	J	"
	25	"	"	"	"	"	K	"
	26	"	"	"	"	"	L	"
	27	"	"	"	"	"	M	"
	28	"	"	"	"	"	N	"
	29	"	"	"	"	"	O	"
	30	"	"	"	"	"	P	"
	31	"	"	"	"	"	Q	"
	32	"	"	"	"	"	R	"
	33	"	"	"	"	"	S	"
比 較 例	34	"	尿素素	0.2	2.5	200	F	"
	35	"	尿素素	5	2.5	200	F	0.005
	36	"	尿素素	5	2.5	200	F	30
	37	耐食コート						

【0068】

【表3】

表 3

例	1 次 防 錆 性		上 塗 密 着 性					
	耐SST性		1 次			2 次		
	平面部	エッジ部	密 着	エッジ部	密着+エッジ部	密 着	エッジ部	密着+エッジ部
実 施 例	1	8	8	8	8	8	8	8
	2	8	8	8	8	8	8	8
	3	8	8	8	8	8	8	8
	4	8	8	8	8	8	8	8
	5	10	10	10	10	10	10	10
	6	10	10	10	10	10	10	10
	7	10	10	10	10	10	10	10
	8	10	10	10	10	10	10	10
	9	10	10	10	10	10	10	10
	10	10	10	10	10	10	10	10
	11	10	10	10	10	10	10	10
	12	12	10	10	10	10	10	10
	13	10	10	10	10	10	10	10
	14	10	10	10	10	10	10	10

【0069】

【表4】

表 4

例	1 次 防 錆 性		上 塗 密 着 性					
	耐SST性		1 次			2 次		
	平面部	エッジ部	基 盤	エッジ部	基盤+エッジ部	基 盤	エッジ部	基盤+エッジ部
実 施 例	15	10	10	10	10	10	10	10
	16	10	10	10	10	10	10	10
	17	10	10	10	10	10	10	10
	18	10	10	10	10	10	10	10
	19	10	10	10	10	10	10	10
	20	10	10	10	10	10	10	10
	21	10	10	10	10	10	10	10
	22	10	10	10	10	10	10	10
	23	10	10	10	10	10	10	10
	24	10	10	10	10	10	10	10
比 較 例	25	8	8	8	8	8	8	8
	26	8	9	9	8	8	8	8
	27	9	9	9	8	8	9	8
	28	9	10	10	9	9	9	9
	29	10	10	10	9	9	9	9
	30	9	10	10	9	3	2	2
	31	9	10	10	9	3	2	2
	32	8	10	10	9	3	2	2
	33	9	10	10	9	3	2	2
	34	2	1	6	5	3	2	2
比 較 例	35	2	1	6	5	3	2	2
	36	2	1	6	5	3	2	2
	37	8	7	9	9	8	8	8

【0070】表中の水性樹脂は次の市販品を使用した：

ポリオレフィン系樹脂：「ハイテックS-7024」
（東邦化学（株）製）ただし、実施例10のみ「PC2200」（昭栄化学（株）製）

ポリウレタン系樹脂：「ボンタイターHUX-320」
（旭電化（株）製）

アクリル系樹脂：「EM1220」（日本ペイント（株）製）

エポキシ系樹脂：「ポリゾール8500」（昭和高分子（株）製）

ポリエステル系樹脂：「ベスレジンA-124G」（高松油脂（株）製）

【0071】また、表中のシランカップリング化合物は下記の符号で表される。

A：γ-（2-アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシラン

B：γ-（2-アミノエチル）アミノプロピルメチルジメトキシシラン

C：アミノシラン

D：γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン

E：N-β-（N-ビニルベンジルアミノエチル）-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン

F：γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン

G：γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン

H：メチルトリメトキシシラン

I：ビニルトリアセトキシシラン

J：γ-クロロプロピルトリメトキシシラン

K：ヘキサメチルジシラザン

L：γ-アニリノプロピルトリメトキシシラン

M：ビニルトリメトキシシラン

N：オクタデシルジメチル（3-（トリメトキシシリル）プロピル）アンモニウムクロライド

O：γ-クロロプロピルメチルジメトキシシラン

P：γ-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン

Q：メチルトリクロロシラン

R：ジメチルジクロロシラン

S：トリメチルクロロシラン

【0072】これらの結果から、本発明によれば、従来のクロメート系に比べ耐食性、防錆性が著しく向上することが明瞭である。

【0073】

【発明の効果】以上のように、本発明に係るチオカルボニル基含有化合物及びシランカップリング化合物系の防錆コーティング層を有する防錆処理鋼材は、水性樹脂に毒性の少ないチオカルボニル基含有化合物と塗膜密着性の向上に有効なシランカップリング化合物を組み合わせ、あるいはこれにリン酸イオンを更に組み合わせ、またはこれらに更に水分散性シリカを組み合わせ配合することにより、従来のクロメート含有水性樹脂系防錆層を有する鋼材よりも優れた防錆性を発揮する。従って、低公害かつ防錆能に優れたノンクロム防錆コーティング鋼材を提供することができる。また、本発明に係るチオカルボニル基含有化合物及びシランカップリング化合物系防錆コーティング剤、あるいはこれにリン酸イオン、また更に水分散性シリカを配合した防錆コーティング層をコーティングした防錆処理鋼材は、上記同様の理由で防錆能に優れた皮膜が形成されているので、錆の発生を抑制することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

テーマコード (参考)

C 2 3 F 11/00

(72) 発明者 宮内 優二郎

千葉県君津市君津 1 番地 新日本製鐵株式
会社君津製鐵所内

(72) 発明者 森下 敦司

千葉県君津市君津 1 番地 新日本製鐵株式
会社君津製鐵所内

F I

C 2 3 F 11/00

B

(72) 発明者 金井 洋

千葉県富津市新富 20-1 新日本製鐵株式
会社技術開発本部内

(72) 発明者 島倉 俊明

東京都品川区南品川 4 丁目 1 番 15 号 日本
ペイント株式会社内

(72) 発明者 山添 勝芳

東京都品川区南品川 4 丁目 1 番 15 号 日本
ペイント株式会社内